

УДК 543.42

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В ЧИСТОМ ЗОЛОТЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

О.А.Избаш, В.Г.Баклыков*

ФГУП "Московский завод по обработке специальных сплавов"

117246, Москва, Обручева 31

mzss.gold@g23.relcom.ru

*InterLab Inc,

620078, Екатеринбург, пер. Отдельный, 3, к. 334

Baklykov@ocsen.ru

Поступила в редакцию 18 мая 2003 г.

Выполнено количественное определение примесей в стандартном образце золота (ГСО 7287-96) на приборе ИСП-МС модели 7500 (Agilent Technologies, Inc.). Полученные результаты хорошо согласуются с аттестованными значениями концентраций этих элементов в ГСО. Рассчитаны пределы обнаружения элементов в золотой матрице концентрацией 1000 ppm. Найденные пределы обнаружения находятся на уровне единиц и долей ppm, кроме нескольких элементов, где предел обнаружения был ограничен высоким содержанием элемента в холостой пробе.

Избаш Ольга Анатольевна - кандидат химических наук, начальник Лаборатории по контролю производства Московского завода по обработке специальных сплавов.

Область научных интересов: аналитический контроль драгоценных металлов и сплавов, методы элементного анализа растительных и биологических объектов.

Автор 5 оригинальных статей и одного патента.

Баклыков Василий Геннадьевич - кандидат химических наук, коммерческий представитель компании InterLab Inc. в Уральском регионе.

Область научных интересов: масс-спектрометрический анализ экологических, биологических, технологических объектов.

Автор более 40 научных публикаций и одного патента США.

В настоящее время для решения ряда аналитических задач, традиционно выполняемых спектральными методами, в частности, определения примесей в металлах, химики-аналитики все чаще прибегают к использованию масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [1]. Это связано с несколькими причинами:

- с одной стороны, невозможность устранения спектральных помех при определении более 30 элементов на фоне матрицы анализируемого металла;

- с другой стороны, низкая чувствительность и, как следствие, большая погрешность анализа при определении элементов на уровне 10^{-5} – $10^{-3}\%$ [2].

Кроме того, определение примесей из твердой пробы требует применения дорогостоящих стандартных образцов, которые для ряда объектов не производятся. Все это приводит к поиску более достоверных, надежных и экономичных методов анализа, к числу которых, несомненно, относится ИСП-МС. Рекордная чувствительность, эргономичность, сравнительно низкая стоимость современных масс-спектрометров сделали данный метод доступным для широкого круга пользователей [3].

Целью данной работы являлась оптимизация параметров масс-спектрометрического анализа чистого золота 99.99%. Ранее были описаны проблемы, которые могут возникнуть при масс-спектрометрическом анализе [3, 4], в частности, матричные влияния, спектральные наложения по-

лиатомных ионов и ряд других. Поэтому представлялось интересным оценить возможности масс-спектрометрического анализа при определении примесей в чистом золоте.

В качестве образца для исследований был выбран СОЗ-5 из комплекта ГСО 7287-96 состава золота. Аттестованные значения массовых долей элементов будут приведены ниже.

Оборудование

Анализ образцов проводился с применением масс-спектрометра модели Agilent 7500a, на которую был установлен специальный экран ShieldTorch.

Отличительной особенностью модели спектрометра Agilent 7500a является то, что, она оптимизирована для предотвращения интерференций, тогда как приборы других производителей настроены на максимальную чувствительность. Это достигнуто конструктивными особенностями модели 7500. Проба подается в распылительную камеру со скоростью 100 мкл/мин при работе с микропоточным распылителем, что в 8-10 раз ниже, чем обычно используется на приборах других производителей ИСП-МС. Из-за высокой эффективности распыления и малой нагрузки пробы на плазму происходит более полная ионизация пробы и, как следствие, увеличение чувствительности.

Распылительная камера охлаждается термоэлементом Пельтье. При работе с водными растворами температура распылительной камеры обычно устанавливается равной 4 °С, при этом крупные капли аэрозоля осаждаются на стенках камеры и отсасываются в слив, тогда как практически сухой аэрозоль поступает далее в инжектор. Таким образом, не происходит перегрузки плазмы растворителем, повышается ее температура, снижается концентрация оксидов и других полиатомных образований.

В модели 7500 применен полупроводниковый ВЧ генератор частотой 27,12 МГц с прямоугольным профилем волны, что обеспечивает наивысшую эффективность использования мощности, интенсивный разогрев центрального канала плазмы, по которому проходит проба. Это особенно важно при работе со сложными матрицами и растворами с концентрацией основного вещества около 0,1%.

Для определения традиционно трудных для ИСП-МС элементов, таких как железо, кальций, кремний и мышьяк в настоящей работе использовали режим «охлажденной» плазмы. Этот режим был реализован путем снижения мощности плазмы до 1000 Вт, увеличения расхода газа-носителя во вспомогательном канале и расстояния

между горелкой и конусом.

Переключение между режимами «горячей» и «охлажденной» плазмы производилось автоматически в рамках одного анализа.

Ключом к успешной реализации режима «охлажденной» плазмы является использование патентованной системы ShieldTorch, снижающей положительный потенциал плазмы относительно конусов, тем самым предотвращая ионизацию AgH, AgO, что уменьшает сигнал от соответствующих ионов на 9 порядков. Также снижается разброс ионов по энергиям, улучшая возможности фокусировки ионов системой электростатических линз.

Пробоподготовка

Анализируемое золото прокатывали на вальцах, протравливали в течение 1 мин в горячей разбавленной (1:1) соляной кислоте, промывали 3 раза деионизированной водой и высушивали. Затем отбирали навески массой 0,5 г, растворяли навески в 20 мл свежеприготовленной царской водки в тефлоновых стаканах под тефлоновыми крышками. Полученный раствор доводили до объема 100 мл деионизированной водой в стеклянной колбе и переводили полученные растворы в пластиковые цилиндры. Всю используемую посуду предварительно тщательно обрабатывали соляной кислотой и промывали деионизированной водой. Непосредственно перед измерением раствор пробы разбавляли до концентрации золота 1000 ppm.

Измерения

Измерения каждой пробы проводили в двух режимах – «нормальной» и «охлажденной» плазмы.

В режиме «нормальной» плазмы измеряли концентрации главным образом элементов с высоким потенциалом ионизации или высокой температурой кипения, а именно: Ti, Zn, As, Se, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ir, Pt, Pb, Bi.

Необходимо отметить следующие особенности работы:

- микропоточный распылитель работал в режиме самораспыления – т.е. без использования перистальтического насоса, в данном случае это позволило снизить пульсации в системе подачи образца, отказаться от тайгоновых трубок, сделав систему подачи пробы более чистой и уменьшив ее объем.

- на первой экстракционной линзе был установлен положительный потенциал +4V для снижения фона на легких массах, который может появляться из-за накопления остаточного загрязнения обратной поверхности конусов при работе

с концентрированными пробами. Это могло оказаться полезным в части работы при определении пределов обнаружения элементов в 0,1%-ном золотом растворе

Для определения содержания Al, Mg, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, а также Fe, Ca, Si и As использовали режим «охлажденной» плазмы мощностью 1000 Вт. Настройку прибора проводили изменением расхода дополнительного газа-носителя и поло-

жения горелки относительно конусов в трех направлениях до достижения минимального сигнала на массах 40 и 56 при неизменном сигнале на массе 59 (кобальта), который использовали в качестве стандарта.

Содержание As и Si определяли по их оксидным ионам с m/z 91 и 45 соответственно.

Параметры настройки спектрометра приводятся в таблице 1.

Таблица 1

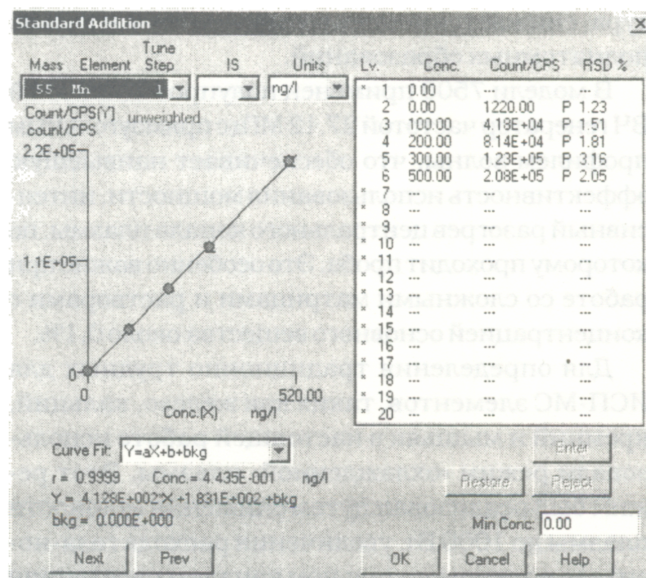
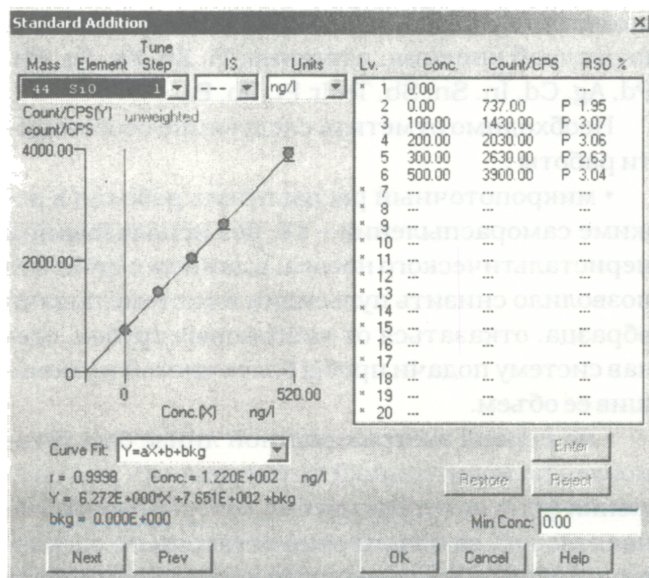
Рабочие параметры ИСП-МС

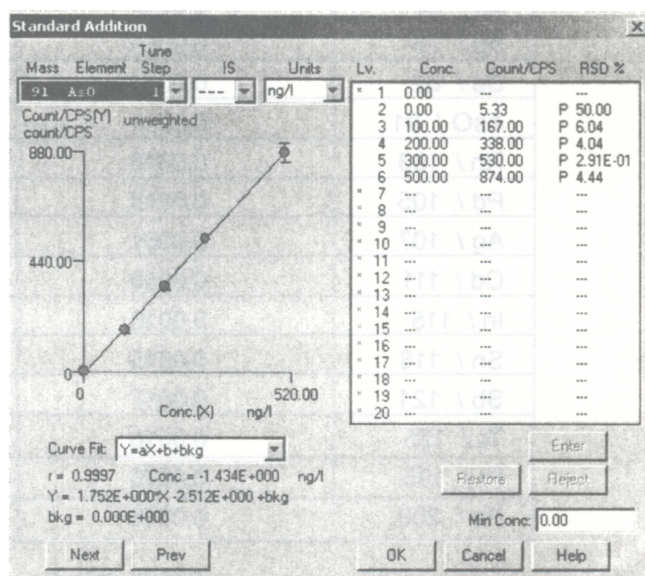
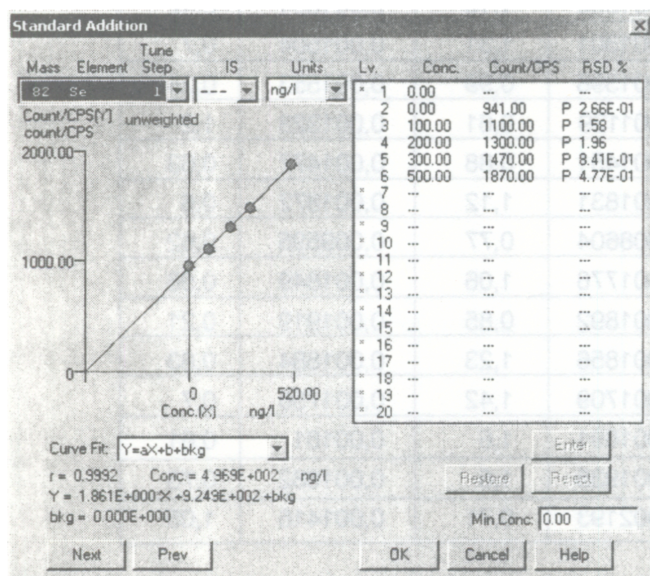
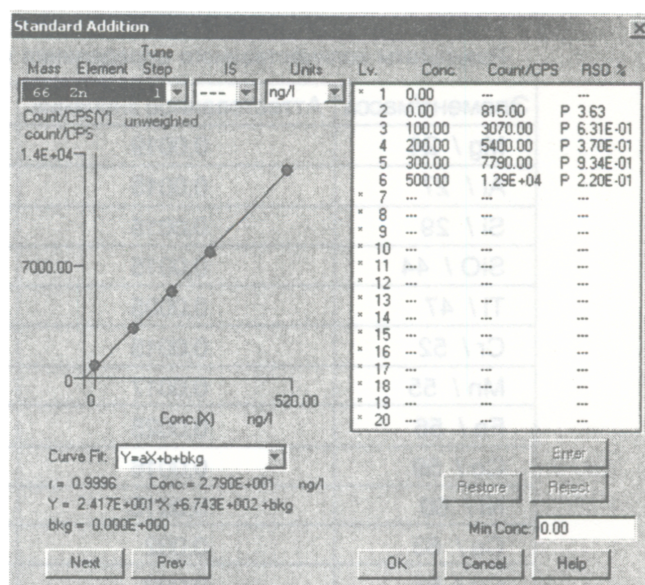
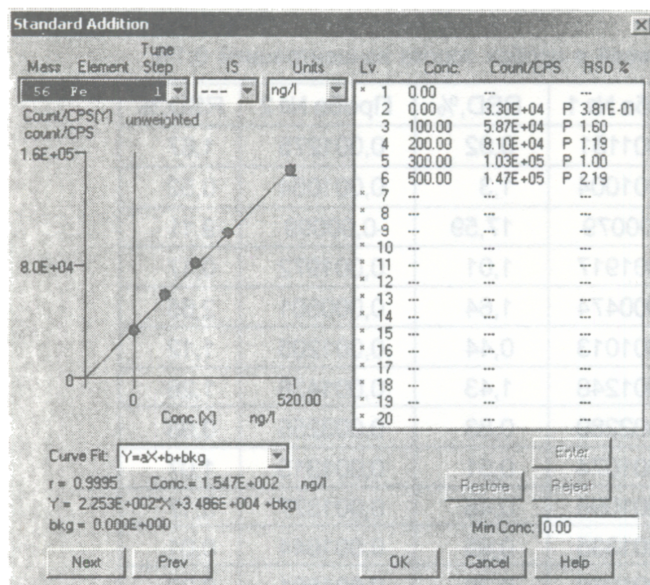
Параметр	Режим «охлажденной» плазмы (STS)	Режим «нормальной» плазмы
Мощность, Вт	1000	1500
Расстояние горелка – конус (положение горелки вдоль оси плазмы), мм	13	7,5
Потенциал на первой экстракционной линзе, В	- 60	+4
Потенциал на второй экстракционной линзе, В	- 35	- 70
Скорость газа-носителя, л/мин	0,80	0,80
Дополнительный поток, л/мин	0,92	0,26
Распылитель	микропоточный	микропоточный
Диаметр кварцевого инжектора, мм	2,5	2,5
Температура распылительной камеры, °C	4	4
Параметры сбора данных	3 точки на массу, 0,1 с на точку	3 точки на массу, 0,1 с на точку

При исследовании подготовленных образцов сначала проводили измерение концентраций элементов, выбранных для определения в режиме «нормальной» плазмы. Затем непосредственно в ходе анализа загружали набор параметров для режима «охлажденной» плазмы, после чего следовали двадцатисекундная стабилизация прибора и измерение в режиме «охлажденной» плазмы, после чего следовал возврат к «нормальной» плазме.

Общее время анализа образца не превышало 100 с.

Стандартные растворы готовили последовательным внесением добавки многоэлементного стандарта (100 ppt для всех элементов) в солянокислый раствор золота с концентрацией 1000 ppt. Полученные градуировочные кривые использовали для количественного анализа проб. Некоторые градуировочные кривые представлены на рис. 1.



Калибровочные кривые для Si (по SiO₂), Mn, Fe, Zn, Se, As(по As), полученные методом стандартной добавки

Измерения проводили без использования внутреннего стандарта. Результаты измерений приводятся в таблице 2.

Измерения были повторены с использованием метода стандартных добавок. При этом вносили добавки в пробу золота №1. Затем полученные кривые отклика были конвертированы во внешние градуировочные кривые, по которым проводили количественное определение примесей в пробе №2. Полученные методом стандартных добавок результаты, как и ожидалось, практически совпали с результатами пробы №1, полученными при калибровке на искусственной матрице 1000 ppm Au. Таким образом, было показано отсутствие взаимного влияния примесей, присутствующих в реальной пробе, друг на друга.

Для определения пределов обнаружения ин-

тересующих элементов в золотой матрице было проведено 7 измерений холостой пробы и два измерения холостой пробы, в которую были внесены добавки по 100 и 200 ppt всех элементов (кремния соответственно 500 и 1000 ppt). Предел обнаружения рассчитывали как 3 стандартных отклонения сигнала холостой пробы (в импульсах) по 3σ-критерию:

$$C_{no} = \frac{3\sigma}{(I_c - I_0)} \cdot C_1,$$

где C_{no} – предел обнаружения; σ – стандартное отклонение сигнала холостой пробы (в импульсах); I_c – интенсивность сигнала для тестового образца (в импульсах); I_0 – интенсивность сигнала для холостой пробы (в импульсах); C_1 – концентрация тестового образца.

Таблица 2

Результаты количественного определения примесей в пробах золота концентрацией 0,1%

Элемент/масса	Аттестованное значение	Проба № 1	RSD, %	Проба № 2	RSD, %
Mg / 24	0,0019	0,001131	0,92	0,001275	1,67
Al / 27	0,0015	0,001004	1,3	0,001054	0,52
Si / 29	0,0015	-0,00079	17,59	-0,00099	9,11
SiO / 44	0,0015	0,001917	1,01	0,001972	0,17
Ti / 47	0,0005	0,000474	1,64	0,000501	2,65
Cr / 52	0,0015	0,001013	0,44	0,001205	1,12
Mn / 55	0,0017	0,001248	1,43	0,001436	1,26
Fe / 56	0,0025	0,002289	0,83	0,003255	0,98
Co / 59	0,0016	0,001074	0,51	0,001315	1,07
Ni / 60	0,0018	0,001098	0,48	0,001377	0,17
Cu / 63	0,002	0,001335	0,95	0,001644	0,01
Cu / 65	0,002	0,001259	0,29	0,001561	0,39
Zn / 66	0,0019	0,001532	1,16	0,001694	0,42
As / 75	0,0014	0,001301	1,31	0,001504	0,7
Se / 82	0,0016	0,001398	0,99	0,001553	0,24
AsO / 91	0,0014	0,001129	0,61	0,001323	1,2
Rh / 103	0,0015	0,001451	0,88	0,001477	0,63
Pd / 105	0,0018	0,001831	1,12	0,001872	0,6
Ag / 107	0,0061	0,008604	0,77	0,009595	0,62
Cd / 111	0,0018	0,001776	1,06	0,001849	0,56
In / 115	0,0016	0,001892	0,85	0,001919	0,21
Sn / 118	0,0015	0,001856	1,23	0,001884	0,63
Sb / 121	0,0017	0,001709	1,42	0,001756	0,7
Te / 125	0,0016	0,001691	1,6	0,00181	0,61
Pt / 195	0,0015	0,001935	1,6	0,001882	0,75
Pb / 208	0,0018	0,002193	0,71	0,001416	1,05

Рассчитанные пределы обнаружения приводятся в таблице 3.

Количественное определение и расчет пределов обнаружения Si и As проводились по результатам, полученным как в режиме «нормальной» плазмы напрямую, так и в режиме «охлажденной» плазмы на массах их оксидов (+16). Видно, что в режиме «охлажденной» плазмы пределы обнаружения, рассчитанные для Si и As, почти на 2 порядка ниже. Следует отметить также, что использование режима «охлажденной» плазмы, реализованного на ИСП-МС модели Agilent 7500, позволяет добиться для железа и кальция пределов обнаружения 13 ppt и 83 ppt соответственно при их определении в золотой матрице с концентрацией основного вещества в 0,1%.

Выводы

В основании проведенной работы показана эффективность применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с применением спектрометра модели Agilent 7500 для анализа чистого золота.

Установлены возможность анализировать растворы золота концентрацией 0,1% и практическое отсутствие взаимных влияний на результаты определения примесей в золотой матрице.

Предложенный режим «охлажденной» плазмы позволяет также проводить экспрессное определение «трудных» элементов элементов, таких как Fe, Si, Ca, As, и достичь пределов обнаружения в растворах золота на уровне 10-100 ppt без применения сложных технологий подавления интерференций (ячейка столкновений или реакционная ячейка), которые значительно увеличивают стоимость прибора и анализа.

Таблица 3

Пределы обнаружения (ppt) элементов примесей в растворе золота концентрации 1000 ppm (0,1%)

Элемент/ масса	Мощность плазмы	Среднее импульсов (хол)	Стандартное отклонение (хол)	Пределы обнаружения, ppt
Mg / 24	Охлажденная	749,571429	6,723023696	20,17
Al / 27	Охлажденная	548,7	31,61840181	94,86
Si / 29	Нормальная	28560	660,4039168	1981,21
Ca / 40	Охлажденная	923	27,79514346	83,39
SiO / 44	Охлажденная	1454,42857	31,06904753	93,21
Ti / 47	Нормальная	83,1742857	3,189330427	9,57
Cr / 52	Охлажденная	34,1571429	0,544601208	1,63
Mn / 55	Охлажденная	3,68471429	0,04325781	0,13
Fe / 56	Охлажденная	296,428571	4,415395145	13,25
Co / 59	Охлажденная	5,87542857	0,120206568	0,36
Ni / 60	Охлажденная	27,7142857	1,050188192	3,15
Cu / 63	Охлажденная	27,1071429	0,314786398	0,94
Cu / 65	Охлажденная	28,1157143	0,754671168	2,26
Zn / 66	Нормальная	33,5571429	0,849052693	2,55
As / 75	Нормальная	1136,42857	39,8072738	119,42
Se / 82	Нормальная	1556	29,54093205	88,62
AsO / 91	Охлажденная	4,90328571	0,982460129	2,95
Rh / 103	Нормальная	4,13142857	0,209992744	0,63
Pd / 105	Нормальная	30,7228571	0,435993665	1,31
Ag / 107	Нормальная	2720,42857	26,6949255	80,08
Cd / 111	Нормальная	84,5471429	0,890967906	2,67
In / 115	Нормальная	4,53228571	0,064025293	0,19
Sn / 118	Нормальная	21,7371429	1,013043505	3,04
Sb / 121	Нормальная	5,46685714	0,360661627	1,08
Te / 125	Нормальная	31,0257143	1,370059088	4,11
Ir / 193	Нормальная	2,12271429	0,313023276	0,94
Pt / 195	Нормальная	55,2771429	0,745491209	2,24
Pb / 208	Нормальная	9,10571429	0,082602894	0,25
Bi / 209	Нормальная	2,09042857	0,206016065	0,62

ЛИТЕРАТУРА

1. Гражулене С.С. Аналитический контроль высокочистых веществ / С.С.Гражулене, Ю.А.Карпов, И.Д.Ковалев // Мир измерений. 2001. №6. С.4-13.
2. Курбатова И.Б. Определение примесей в пробах золота и серебра методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой без использования стандартных образцов на приборе 6000 / И.Б.Курбатова, Т.Н.Табатчикова, А.К.Луцак // XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез.докл. М., 2001. С.149.
3. Карандышев В.К. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой / В.К.Карандышев, С.В.Кордюков, Б.Г.Карепов // Мир измерений. 2001. №6. С.14-20.
4. Пупышев А.А. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / А.А.Пупышев, Е.Н.Эпова // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №4. С.335-369.

* * * * *

QUANTITATION OF IMPURITIES IN PURE GOLD SAMPLES BY ICP-MS

O.A.Izbash, V.G.Baklykov

The quantitative determination of impurities in a standard gold sample (State standard sample 7287-96) with a 7500 ICP-MS device (Agilent Technologies, Inc) was fulfilled. The received results perfectly correlate with certified meanings of concentrations of these elements in the State standard sample. The limits of element determination in a gold matrix with 1000 ppm concentration were calculated. The found limits of determination are on ppt and sub-ppt level except a few elements where the limits of determination were confined by high concentration of element in a bare sample.